

C.N.R.S.
n°A.O.1031

ARTICLE PRINCIPAL RECOUVRANT EN TOTALITE LA

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Monsieur NGUYEN - Van - Thanh

PREMIÈRE THÈSE

ETUDE DES TRANSITIONS DE VIBRATION - ROTATION DE LA
MOLECULE D'ALLENE PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

Soutenue le 5.12.67 devant la Commission d'examen

Melle Y. CAUCHOIS

Président

MM. P. BARCHEWITZ

J. ROMAND

} Examineurs

LABORATOIRE D'INFRA-ROUGE, CHIMIE-PHYSIQUE
FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
ÉQUIPE DE RECHERCHE ASSOCIÉE AU C. N. R. S.
Faculté des Sciences, Bâtiment 350 — 91-Orsay

ÉTUDE DES TRANSITIONS DE VIBRATION-ROTATION DE LA MOLÉCULE D'ALLÈNE PAR SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE (*)

Par

NGUYEN VAN THANH



RÉSUMÉ

Les spectromètres à haute résolution de types Czerny et Turner, et Ebert et Fastie ont permis de déterminer les constantes de vibration-rotation des bandes harmoniques $2\nu_8$ et des bandes de combinaison $(\nu_1 + \nu_5)$, $(\nu_1 + \nu_8)$ et $(\nu_5 + \nu_8)$ des molécules d'allène- h_4 et d'allène- d_4 à 1,6 μ et 2,2 μ .

Les branches Q des bandes fondamentales ν_9 et ν_{10} , et des bandes chaudes associées $(\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11})$ et $(\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11})$ à 12 μ , ont été mises en évidence à l'aide d'un spectromètre à réseau Perkin-Elmer 112. Une structure fine en J des branches ${}^{\text{P}}R_K$ a été observée. Une nouvelle détermination des centres de bande et des constantes de vibration-rotation des bandes considérées a été obtenue.

Quelques perturbations vibrationnelles (résonances de Fermi) et rotationnelles (résonances de Coriolis) dans les molécules d'allène- h_4 et d'allène- d_4 ont été étudiées à 2,3 μ et 12 μ .

ABSTRACT

The $2\nu_8$ overtone band and the $(\nu_1 + \nu_5)$, $(\nu_1 + \nu_8)$ and $(\nu_5 + \nu_8)$ combination bands of allene- h_4 and allene- d_4 molecules have been measured at 1.6 μ and 2.2 μ with high resolution spectrometers (Czerny and Turner, and Ebert and Fastie).

The Q branches of the ν_9 and ν_{10} perpendicular fundamentals and the $(\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11})$ and $(\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11})$ hot bands are pointed out by a Perkin-Elmer 112-grating spectrometer. A J-structure in the ${}^{\text{P}}R_K$ sub-bands has been observed. A new assignment of band centers and vibration-rotation constants has been obtained.

A few perturbations (Fermi and Coriolis resonances) in allene- h_4 and allene- d_4 molecules at 2.3 μ and 12 μ are discussed.

(*) Article principal recouvrant en totalité la thèse de Doctorat ès Sciences physiques présentée à la Faculté des Sciences de Paris par M. Nguyen Van Thanh pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences. N° d'enregistrement au C. N. R. S. : A. O. 1031.

I. — INTRODUCTION

L'étude des spectres de vibration-rotation de la molécule d'allène $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ permet de mesurer les constantes spectroscopiques ω_s , B_v , D_v^j , x_{ss} , ... qui interviennent dans la formule de l'énergie de vibration-rotation. Le grand nombre de possibilités d'interactions entre la vibration et la rotation dues à la structure de la molécule d'allène qui appartient au groupe de symétrie D_{2d} , justifie le choix de l'étude spectroscopique.

De nombreux auteurs [1-21] ont travaillé sur les spectres de vibration-rotation des molécules d'allène- h_4 et d'allène- d_4 . Nous nous proposons d'étudier les transitions de vibration-rotation de ces deux molécules à l'aide de spectromètres infra-rouge à haute et moyenne résolutions. Nous préciserons d'abord les propriétés de symétrie des fonctions d'ondes relatives au groupe D_{2d} . Nous utiliserons les résultats précédents pour calculer l'expression générale de l'énergie de vibration-rotation pour l'état fondamental et les premiers états excités.

L'analyse des bandes fondamentales ν_9 et ν_{10} , des bandes harmoniques $2\nu_8$ et des bandes de combinaison $(\nu_1 + \nu_8)$, $(\nu_1 + \nu_9)$, $(\nu_5 + \nu_8)$ nous permet de déterminer les constantes de vibration-rotation des bandes étudiées et de mettre en évidence l'existence de perturbations et de résonances (résonances de Fermi et résonances de Coriolis) dans les molécules considérées.

**Propriétés de symétrie
de l'hamiltonien de vibration-rotation
et des fonctions d'ondes de vibration-rotation**

Définition des opérations de symétrie relatives au groupe D_{2d} (voir figure 1). — La configuration de référence de la molécule d'allène [22], [23], [24] appartenant au groupe de symétrie D_{2d} est choisie de la façon suivante :

— l'axe des z coïncide avec l'axe de rotation-réflexion S_z : $O_z = S_z(\chi)$;

— les axes des x et y seront choisis de telle façon que Ox soit confondu avec un axe d'ordre 2, perpendiculaire à l'axe Oz : $Ox \equiv C_2(\pi)$ ($Oy \equiv C_{\pi/2}(\pi)$).

On rencontre les types d'opérations de recouvrement suivantes :

- l'identité,
- la rotation de π autour de l'axe Oz , soit $C_z(\pi)$,
- les rotations de π autour d'axes perpendiculaires à Oz , soit $C_2(\pi)$ et $C_{\pi/2}(\pi)$,
- les réflexions par rapport à des plans passant par l'axe Oz , soit $\sigma_{\pi/4}$ et $\sigma_{3\pi/4}$, plans bissecteurs du dièdre xOy ,
- les rotations-réflexions autour de l'axe Oz , soit $S_z(\pi/2)$ et $S_z(3\pi/2)$.

Pour déterminer les types de symétrie des états de vibration-rotation, il suffit d'utiliser les opérations de symétrie du groupe D_{2d} indiquées dans le tableau I.

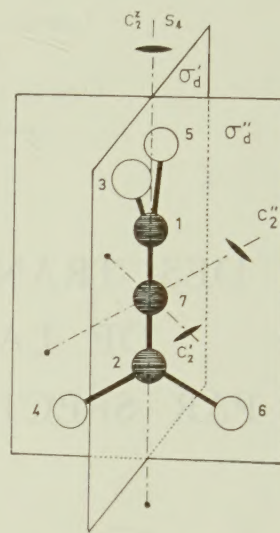


FIG. 1. — Symétrie de la molécule d'allène.
Groupe de symétrie D_{2d} .

TABLEAU I
Types de symétrie définis par les opérations
de symétrie dans le groupe D_{2d} .

Opérations de symétrie	Types de symétrie définis par les opérations
$C_z(\pi)$	(A, B) E
$S_z(\pi/2)$	A, B
$C_2(\pi)$	1, 2

TABLEAU I bis
Types de symétrie des composantes des vecteurs de translation et de rotation et du moment dipolaire.

Composantes	Types de symétrie des composantes
$T \begin{cases} T_x, T_y \\ T_z \end{cases}$	E B ₂
$R \begin{cases} R_x, R_y \\ R_z \end{cases}$	E A ₂
$M \begin{cases} M_x, M_y \\ M_z \\ \{ M_x, M_y, M_z \} \end{cases}$	E B ₂ B ₁

Le tableau I *b* représente les types de symétrie des composantes du vecteur axial rotation (R_x, R_y, R_z) et du vecteur translation (T_x, T_y, T_z) et ceux des composantes du moment dipolaire (M_x, M_y, M_z) et (M_x, M_y, M_z) par rapport au trièdre $Oxyz$ lié à la molécule et au trièdre fixe $OXYZ$. Les opérations de symétrie sont définies dans le tableau II par les transformations qui les caractérisent dans les divers sous-espaces.

tions d'onde Ψ_0 sous l'action des trois opérations de symétrie définies dans les tableaux I et II.

a) *Rotation de π autour de Oz : $C_z(\pi)$.* — La fonction d'onde totale Ψ_0 se transforme comme suit :

$$C_z(\pi) \cdot \Psi_0 = \exp \left[i\pi \left(K - \sum_l l \right) \right] \cdot \Psi_0$$

TABLEAU II

Définitions des opérations de symétrie dans le groupe D_{2d} .

Opérations de symétrie	Transformation ($Oxyz \rightarrow Ox'y'z'$)	Permutation ($i \rightarrow \bar{i}$)	Transformation ($\varphi, \theta, \chi \rightarrow \varphi', \theta', \chi'$)
$C_z(\pi)$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{vmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \rightarrow 1 \\ 2 \rightarrow 2 \\ 3 \rightarrow 5 \\ 4 \rightarrow 6 \\ 5 \rightarrow 3 \\ 6 \rightarrow 4 \\ 7 \rightarrow 7 \end{pmatrix}$	$\begin{aligned} \varphi' &= \varphi \\ \theta' &= \theta \\ \chi' &= \chi + \pi \end{aligned}$
$S_z(\pi/2)$	$\begin{vmatrix} 0 & +1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \rightarrow 2 \\ 2 \rightarrow 1 \\ 3 \rightarrow 6 \\ 4 \rightarrow 3 \\ 5 \rightarrow 4 \\ 6 \rightarrow 5 \\ 7 \rightarrow 7 \end{pmatrix}$	$\begin{aligned} \varphi' &= \varphi \\ \theta' &= \theta \\ \chi' &= \chi + \frac{\pi}{2} \end{aligned}$
$C_0(\pi)$	$\begin{vmatrix} +1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \rightarrow 2 \\ 2 \rightarrow 1 \\ 3 \rightarrow 6 \\ 4 \rightarrow 5 \\ 5 \rightarrow 4 \\ 6 \rightarrow 3 \\ 7 \rightarrow 7 \end{pmatrix}$	$\begin{aligned} \varphi' &= \varphi + \pi \\ \theta' &= \pi - \theta \\ \chi' &= -\chi \end{aligned}$
	affecte la fonction vibrationnelle	affecte la fonction vibrationnelle et la fonction de spin nucléaire	affecte la fonction rotationnelle

Propriétés des fonctions d'onde d'ordre zéro. — L'expression générale des fonctions d'ordre zéro Ψ_0 est la suivante :

$$\Psi_0 = \Psi_{JKM}(\varphi, \theta, \chi) \cdot \prod_n \Psi_{v_n}(q_n) \cdot \prod_l \Psi_{v_l t}(r_l, \psi_l)$$

où $\Psi_{JKM}(\varphi, \theta, \chi)$ représente la fonction d'onde du rotateur rigide, exprimée en fonction des angles d'Euler φ, θ, χ .

$\Psi_{v_n}(q_n)$ la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique à une dimension exprimée en fonction de la coordonnée normale q_n liée à la vibration non dégénérée n ,

$\Psi_{v_l t}(r_l, \psi_l)$ la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique à deux dimensions, exprimée en fonction des coordonnées polaires r_l et ψ_l .

Nous étudions comment se transforment les fonc-

Ψ_0 est du type A ou B si l'on a : $K - \sum_l l = 2p$

Ψ_0 est du type E si l'on a : $K - \sum_l l = 2p \pm 1$

b) *Rotations-réflexions $S_z(\pi/2)$ et $S_z(3\pi/2)$.* — J. T. Hougen [25] a défini un « nombre quantique » G qui correspond à une généralisation des niveaux $(+l)$ et $(-l)$. La fonction rotovibronique pour une molécule avec un axe de rotation-réflexion $S_m(m=4)$, exprimée en fonction d'un « nombre quantique » G , se transforme sous l'action de l'opération S_m suivant :

$$S_{(m=4)} \Psi_0(G) = \exp \left(-i \frac{\pi}{2} G \right) \cdot \Psi_0(G)$$

où le « nombre quantique » G est ainsi défini :

$$G = 2 \sum_n \nu_n + \sum_t l_t + K$$

Ψ_0 est du type A si G est multiple de 4,

Ψ_0 est du type B si G est pair, mais non multiple de 4.

c) *Rotation de π autour de l'axe Ox* : $C_0(\pi)$. — On obtient la transformation suivante de Ψ_0 :

$$C_0(\pi) \cdot \Psi_0(K, l, l') \\ = (-1)^{J + \sum_n \nu_n + \sum_t l_t} \times \Psi_0(-K, -l, -l')$$

la fonction Ψ_0 n'appartient à aucun des types de symétrie I et 2 que permet de définir l'opération $C_0(\pi)$.

Modes de vibration de la molécule d'allène. — Nous rappelons brièvement les résultats obtenus pour les types de symétrie des niveaux d'énergie.

a) *Niveaux fondamentaux.* — Le tableau des caractères du groupe de symétrie D_{2d} permet de déterminer les modes fondamentaux de l'allène.

On obtient 15 modes de vibration ($3N - 6 = 15$) :
— 3 vibrations appartenant à la représentation Γ_{A_1} , totalement symétriques : ν_1, ν_2, ν_3 ;

— 1 vibration appartenant à la représentation Γ_{B_1} , symétrique par rapport à $C_2(\pi)$, $C_0(\pi)$, $C_{\pi/2}(\pi)$, et antisymétrique par rapport à $S_2(\pi/2)$, $S_2(3\pi/2)$, $\sigma_{\pi/4}$, $\sigma_{3\pi/4}$: ν_4 ;

— 3 vibrations appartenant à la représentation Γ_{B_2} , symétriques par rapport à $C_2(\pi)$, $\sigma_{\pi/4}$, $\sigma_{3\pi/4}$, et antisymétriques par rapport à $S_2(\pi/2)$, $S_2(3\pi/2)$, $C_0(\pi)$, $C_{\pi/2}(\pi)$: ν_5, ν_6, ν_7 ;

TABLEAU III

Propriétés de symétrie des niveaux rotationnels correspondant à un niveau vibrationnel quelconque d'une molécule D_{2d} .

	$K - \sum_t l_t$			
	pair			impair
	$2 \sum_n \nu_n + \sum_t l_t + K$			
	multiple de 4		non multiple de 4	
	$J + \sum_n \nu_n + \sum_t l_t$		$J + \sum_n \nu_n + \sum_t l_t$	
	pair	impair	pair	impair
Ψ_+ (ou Ψ_0 si $K = l_t = \dots = 0$)	A_1	A_2	B_1	B_2
Ψ_-	A_2	A_1	B_2	B_1
$\Psi_{\pm}(\nu_n, \dots, \nu_t, \dots, l_t, \dots, J, K , M) = \frac{1}{\sqrt{2}} \prod_n \Psi_{\nu_n}(q_n)$ $\times [\Psi_{J, K , M}(\varphi, \theta, \chi) \cdot \prod_t \Psi_{\nu_t l_t}(r_t, \Psi_t) \pm \Psi_{J, - K , M}(\varphi, \theta, \chi) \cdot \prod_t \Psi_{\nu_t, -l_t}(r_t, \Psi_t)]$				

A partir du tableau III, on peut déterminer les types de symétrie des niveaux rotationnels correspondant à un niveau vibrationnel quelconque.

— 4 vibrations doublement dégénérées appartenant à la représentation Γ_E : $\nu_8, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}$.

b) *Niveaux harmoniques et niveaux de combinaison.* —
L'ensemble des résultats relatifs aux types de symétrie

des niveaux harmoniques et des niveaux de combinaison
est rassemblé dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Types de symétrie des niveaux vibrationnels d'une molécule D_{2d} .

Types de symétrie des niveaux vibrationnels	Niveaux vibrationnels						
A_1	ν_{n_i}	$2\nu_{n_i}$ $2\nu_{n_j}$ $2\nu_{n_k}$	$\nu_{n_i} + \nu_{n'_i}$ $\nu_{n_j} + \nu_{n'_j}$ $\nu_{n_k} + \nu_{n'_k}$	$3\nu_{n_i}$	$4\nu_{n_i}$ $4\nu_{n_j}$ $4\nu_{n_k}$	$(2p+1)\nu_{n_i}$	$2p\nu_{n_i}$ $2p\nu_{n_j}$ $2p\nu_{n_k}$
A_2			$\nu_{n_j} + \nu_{n_k}$				
B_1	ν_{n_j}		$\nu_{n_i} + \nu_{n_j}$	$3\nu_{n_j}$		$(2p+1)\nu_{n_j}$	
B_2	ν_{n_k}		$\nu_{n_i} + \nu_{n_k}$	$3\nu_{n_k}$		$(2p+1)\nu_{n_k}$	
E	ν_t		$\nu_t + \nu_{n_i}$ $\nu_t + \nu_{n_j}$ $\nu_t + \nu_{n_k}$				
$A_1 + B_1 + B_2$		$2\nu_t$					
$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$			$\nu_t + \nu_{t'}$				
$2E$				$3\nu_t$			
$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$					$4\nu_t$		

Les indices n désignent les vibrations non dégénérées ($n_i = 1, 2, 3$; $n_j = 4$; $n_k = 5, 6, 7$).
Les indices t désignent les vibrations doublement dégénérées ($t = 8, 9, 10, 11$).

Calcul des fréquences relatives aux transitions de vibration-rotation

Pour qu'une transition d'absorption dipolaire entre deux états Ψ' et Ψ'' soit observée, il faut que l'une au moins des trois intégrales suivantes soit différente de zéro :

$$\begin{aligned} \int \Psi''^* M_x \Psi' d\tau \\ \int \Psi''^* M_y \Psi' d\tau \\ \int \Psi''^* M_z \Psi' d\tau \end{aligned}$$

M_x, M_y, M_z désignent les composantes du moment dipolaire sur les axes fixes. Ψ'', Ψ' représentent respectivement les fonctions d'ondes de l'état initial et de l'état final de la transition.

En utilisant les fonctions d'ondes d'approximation d'ordre zéro du problème de vibration-rotation, de nombreux auteurs [25, 26] ont déterminé les règles de sélection bien connues :

— bandes parallèles :

$$\Delta K = 0 \begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 & \text{si } K \neq 0 \\ \Delta J = \pm 1 & \text{si } K = 0 \end{cases}$$

— bandes perpendiculaires :

$$\Delta K = \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1.$$

Règles relatives aux transitions dipolaires des molécules D_{2d} . — Pour qu'une transition dipolaire entre deux niveaux de vibration-rotation caractérisés par les nombres quantiques $(\nu_n, \dots, \nu_t, l_t, \dots, J, K, M)$ et $(\nu_n + \Delta\nu_n, \dots, \nu_t + \Delta\nu_t, l_t + \Delta l_t, \dots, J + \Delta J,$

$K + \Delta K, M + \Delta M$) ait un moment non nul, il faut que la relation suivante soit satisfaite :

$$\Delta K + 2 \sum_n \Delta \nu_n + \sum_t \Delta l_t + 2 = 4p$$

Cette relation exprime l'invariance des intégrales de transition lorsqu'on effectue l'opération $S_z(\pi/2)$.

Les transitions qui satisfont simultanément les relations correspondant à toutes les opérations de symétrie du groupe D_{2d} , obéissent aux règles suivantes :

- transitions permises : $A_1 \leftrightarrow B_1, A_2 \leftrightarrow B_2, E \leftrightarrow E$.
- transitions interdites : les autres transitions sont interdites.

Les transitions permises s'effectuent entre états dont le produit des représentations comporte au moins une composante du type B_1 auquel appartiennent les composantes M_x, M_y et M_z du moment dipolaire. Les règles de sélection auxquelles obéissent les transitions de vibration-rotation des molécules d'allène- h_4 et d'allène- d_4 figurent dans le tableau V.

TABLEAU V

Règles de sélection
relatives aux transitions dipolaires des molécules D_{2d} .

Types de bandes	ΔK	$2 \sum_n \Delta \nu_{(B)_n} + \sum_t \Delta l_t$	ΔJ	Branches
Bandes parallèles	O	$2(2p + 1)_J$	O	Q
			- 1	P
			+ 1	R
Bandes perpendiculaires	± 1	$4p + 1$	O	Q
			- 1	P
			+ 1	R
$A_1 \longleftrightarrow B_1$ $A_2 \longleftrightarrow B_2$ $E \longleftrightarrow E$				

Calcul des fréquences des raies relatives aux transitions de vibration-rotation. — Nous avons calculé la fréquence des raies rotationnelles dans les transitions dipolaires

$$(\nu'_n, \dots, \nu'_t, l'_t, \dots, J', K') \leftarrow (\nu''_n, \dots, \nu''_t, l''_t, \dots, J'', K'').$$

Celle-ci s'obtient à partir des valeurs de l'énergie au moyen de la relation :

$$(\text{cm}^{-1}) \quad \nu = \Delta(E/hc)$$

avec

$$E = E_v + E_r$$

et

$$T_v = \frac{E_v}{hc} = \sum_s \omega_s \left(\nu_s + \frac{g_s}{2} \right) + \sum_{\substack{s, s' \\ (s' \geq s)}} x_{s, s'} \left(\nu_s + \frac{g_s}{2} \right) \left(\nu_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right) + \sum_{\substack{s, s' \\ (s' \geq s)}} x_{l, s} l_s l_{s'}$$

$$T_r = \frac{E_r}{hc} = B_v [J(J+1) - K^2] + A_v K^2 - 2A_e \sum_s (\zeta_{s1s2}^2 l_s) K$$

$$- D_v^J J^2 (J+1)^2 - D_v^{JK} J(J+1) K^2 - D_v^K K^4$$

E_v et E_r désignent les énergies de vibration et de rotation.

a) *Étude des bandes parallèles.* — Le tableau V donne les règles de sélection relatives aux bandes parallèles.

Respectant l'usage, nous désignerons par :

$$\begin{aligned} {}^o Q_K(J), \text{ les raies} & \quad \Delta K = 0, & \Delta J = 0 \\ {}^o P_K(J), \text{ les raies} & \quad \Delta K = 0, & \Delta J = -1 \\ {}^o R_K(J), \text{ les raies} & \quad \Delta K = 0, & \Delta J = +1 \end{aligned}$$

J et K étant les nombres quantiques rotationnels du niveau de départ ($J = J'', K = K''$).

b) *Étude des bandes perpendiculaires.* — Le tableau V résume les règles de sélection relatives aux bandes perpendiculaires.

Nous désignerons par :

$$\begin{aligned} {}^p Q_K(J), \text{ les raies} & \quad \Delta K = -1, & \Delta J = 0 \\ {}^p P_K(J), \text{ les raies} & \quad \Delta K = -1, & \Delta J = -1 \\ {}^p R_K(J), \text{ les raies} & \quad \Delta K = -1, & \Delta J = +1 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} {}^n Q_K(J), \text{ les raies} & \quad \Delta K = +1, & \Delta J = 0 \\ {}^n P_K(J), \text{ les raies} & \quad \Delta K = +1, & \Delta J = -1 \\ {}^n R_K(J), \text{ les raies} & \quad \Delta K = +1, & \Delta J = +1. \end{aligned}$$

Essai d'interprétation des spectres de vibration-rotation de l'allène- H_4 et de l'allène- D_4

Étude des harmoniques $\nu_8 = 2$ de l'allène- H_4 à 6 136 cm^{-1} et de l'allène- D_4 à 4 611 cm^{-1} .

a) *Étude de la bande $2\nu_8$ de l'allène- h_4 à 6 136 cm^{-1} .* — Nous rappelons les résultats que nous avons publiés [27] en 1965. Les règles de sélection s'obtiennent à partir du tableau V. Les transitions permises sont les suivantes : $A_1 \leftrightarrow B_1, A_2 \leftrightarrow B_2, E \leftrightarrow E$. Les règles de sélection correspondant à la transition

$$(\nu_8 = 2, l_8 = \pm 2) \leftarrow (\nu_8 = 0, l_8 = 0)$$

sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta K &= 0, \Delta l_s = \pm 2 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 && \text{pour } K \neq 0 \\ \Delta J &= \pm 1 && \text{pour } K = 0 \end{aligned}$$

Nous sommes en présence d'une bande parallèle non classique, car le terme d'interaction de Coriolis n'est pas nul lorsque K est différent de zéro. Ceci se traduit sur le spectre par des perturbations d'intensités des raies dans les branches P, Q, R. Nous avons réétudié la bande $2\nu_8$ et mis en évidence les raies ${}^2P_K(J)$ et ${}^2R_K(J)$ pour $K = 0$ (raies les plus intenses correspondant aux maximums principaux), et $K \neq 0$ (raies correspondant aux maximums secondaires). Une méthode des moindres carrés, appliquée à la relation donnant l'expression des nombres d'onde des raies des branches P et R (50 raies pour $K = 0$, et 28 raies pour $K \neq 0$) donne les résultats suivants (en cm^{-1}) :

$$\begin{aligned} \nu^0 &= 6\,135,533 \pm 0,007 \\ B'' &= 0,29628 \pm 0,00011 \\ B' &= 0,29534 \pm 0,00011 \\ D_J &= 0,00000011 \\ B' + B'' &= 0,59162 \pm 0,00022 \\ B' - B'' &= -0,000942 \pm 0,000013 \\ \beta_8 &= -0,000471 \pm 0,000007 \\ x_{8,8} + x_{l_8} &= -22,33 \pm 0,01. \end{aligned}$$

Les résultats obtenus sont légèrement différents de ceux que nous avons publiés [27]. Ceci est dû au plus grand nombre de raies observées dans les branches P et R. Nous avons donné une nouvelle valeur du centre de bande ν^0 , et recalculé les constantes $x_{8,8}$, x_{l_8} à partir de celle du centre de bande ν_8^0 , déterminée par A. G. Maki et R. A. Toth [19], soit :

$$\nu_8^0 = 3\,090,098 \pm 0,003 \text{ cm}^{-1}.$$

b) Étude de la bande $2\nu_8$ de l'allène- d_4 à $4\,611 \text{ cm}^{-1}$. — Les règles de sélection sont les mêmes que celles de l'allène- h_4 car les deux molécules appartiennent au même groupe de symétrie D_{2d} .

Les perturbations observées restent moindres que celles de l'allène- h_4 . Nous avons aussi réétudié la bande $2\nu_8$ et mis en évidence une structure partielle en K des raies des branches P et R. Une méthode des moindres carrés appliquée aux raies ${}^2P_K(J)$ et ${}^2R_K(J)$ (64 raies pour $K = 0$, et 41 raies pour $K \neq 0$) donne les résultats suivants (en cm^{-1}) :

$$\begin{aligned} \nu^0 &= 4\,611,399 \pm 0,003 \\ B'' &= 0,23263 \pm 0,00007 \\ B' &= 0,23205 \pm 0,00007 \\ D_J &= 0,000000075 \\ B' + B'' &= 0,46468 \pm 0,00013 \\ B' - B'' &= -0,000575 \pm 0,000008 \\ \beta_8 &= -0,000288 \pm 0,000004 \\ x_{8,8} + x_{l_8} &= -24,0 \pm 0,1. \end{aligned}$$

Ces résultats diffèrent légèrement de ceux que nous avons publiés [27]. Ceci s'explique de la même manière que précédemment.

Étude de la bande de combinaison ($\nu_1 + \nu_5$) de l'allène- D_4 à $4\,417 \text{ cm}^{-1}$. — Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles que nous avons publiées [27] pour les harmoniques $\nu_8 = 2$ des molécules d'allène- h_4 et d'allène- d_4 .

Les transitions permises sont : $A_1 \leftrightarrow B_1$, $A_2 \leftrightarrow B_2$, $E \leftrightarrow E$. Les règles de sélection correspondant à la transition ($\nu_1 = 1$, $\nu_5 = 1$) $\leftarrow$ ($\nu_1 = 0$, $\nu_5 = 0$) sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta K &= 0 && 2 \sum_n \Delta \nu_{n(B)} = 2\Delta \nu_5 = 2 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 && \text{pour } K \neq 0 \\ \Delta J &= \pm 1 && \text{pour } K = 0 \end{aligned}$$

Résultats expérimentaux. — La figure 2 représente l'aspect d'ensemble du spectre de vibration-rotation de la bande de combinaison ($\nu_1 + \nu_5$), enregistré à la vitesse rapide du réseau. La structure en K de la bande parallèle n'est pas résolue. Les résultats sont cohérents dans les limites d'une précision de $0,03 \text{ cm}^{-1}$.

Dans la branche Q, on observe une forte perturbation de l'intensité des raies et l'alternance binaire, caractéristique des molécules du groupe D_{2d} , n'est pas respectée. Cette complexité entraîne une erreur systématique dans la détermination du centre de bande ν^0 .

Dans les branches P et R, nous attribuons en première approximation, les maximums principaux de la structure observée aux sous-bandes correspondant à la valeur $K = 0$. La branche P semble la moins perturbée. La raie ${}^2P_0(3)$ est large et perturbée en intensité. On remarque dans la branche R une disparition de la structure fine en J des raies ${}^2R_K(J)$ pour des valeurs de J petites. Les raies ${}^2R_0(4)$, ${}^2R_0(6)$ et ${}^2R_0(7)$ sont anormalement intenses et les écarts entre les valeurs calculées et observées dépassent les limites de la précision de nos mesures.

Une méthode des moindres carrés appliquée à la relation donnant les valeurs des nombres d'onde des raies des branches P et R, fournit les valeurs suivantes (en cm^{-1}) :

$$\begin{aligned} \nu^0 &= 4\,417,414 \pm 0,006 \\ B' + B'' &= 0,47874 \pm 0,00025 \\ B' - B'' &= -0,00001 \pm 0,00001. \end{aligned}$$

Nous avons indiqué la valeur du centre de bande ν^0 qui nous semble la plus probable. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau VI. A titre de comparaison, nous avons rappelé ceux obtenus par P. Arcas [17] relatifs à la bande ($\nu_1 + \nu_5$) de l'allène- h_4 à $5\,947 \text{ cm}^{-1}$ (voir tableau VII).

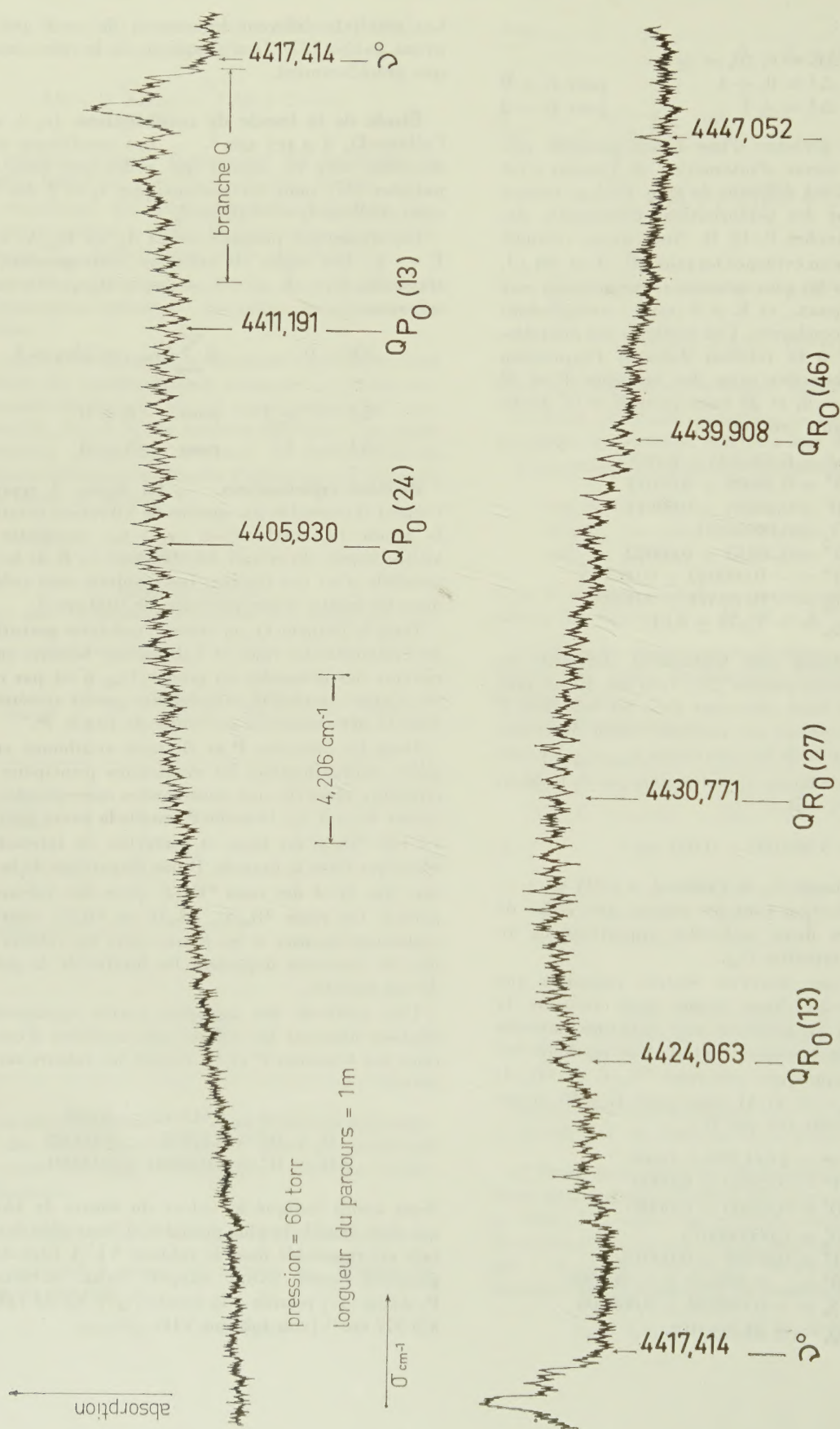


FIG. 2. — Spectre de vibration-rotation de la bande de combinaison ($\nu_1 + \nu_3$) de l'allène- d_4 à $4\,417 \text{ cm}^{-1}$.

TABLEAU VI a

Bande de combinaison ($\nu_1 + \nu_5$) de l'allène- d_4 .

$$(\text{cm}^{-1}) \nu_c = 4\,417,414 + 0,47874 m - 0,0001 m^2$$

 $m = -J$ pour la branche P $m = J + 1$ pour la branche R.

m	O (cm^{-1})	C (cm^{-1})	C — O (cm^{-1})
— 27	4 404,44	4 444,49	+ .05
— 26	4.98	4.97	— .01
— 24	5.93	5.92	— .01
— 23	6.41	6.40	— .01
— 22	6.88	6.88	.00
— 21	7.38	7.36	— .02
— 20	7.86	7.84	— .02
— 19	8.31	8.32	.01
— 18	8.84	8.80	— .04
— 16	9.75	9.75	.00
— 14	10.76	10.71	— .05
— 13	11.21	11.19	— .02
— 12	11.69	11.67	— .02
— 11	12.13	12.15	+ .02
— 10	12.63	12.63	.00
— 9	13.10	13.11	+ .01
— 8	13.57	13.58	+ .01
— 7	14.00	14.06	+ .06
— 5	15.01	15.02	+ .01
— 4	15.48	15.50	+ .02
— 1	16.98	16.94	— .04
14	24.06	24.12	+ .06
17	25.58	25.55	— .03
21	27.50	27.47	— .03
22	27.91	27.95	+ .04
23	28.38	28.42	+ .04
24	28.87	28.90	+ .03
28	30.77	30.82	+ .05
44	38.54	38.48	— .06
45	38.99	38.96	— .03
46	39.43	39.44	+ .01
47	39.93	39.91	— .02

(Tous les nombres d'onde sont rapportés au vide)
C = nombres d'onde calculés
O = nombres d'onde observés

TABLEAU VI b

Constantes vibrationnelles et rotationnelles relatives à la bande ($\nu_1 + \nu_5$) de l'allène- d_4 .

Constantes	Nos résultats (cm^{-1})	Autres valeurs (cm^{-1})
ν^0	4 417,414 $\pm$ 0,006	4 421 [6]
$B' + B''$	0,47874 $\pm$ 0,00025	
$B' - B''$	0,00000 $\pm$ 0,00001	

Perturbations et résonances de l'allène- d_4 à 4 400 cm^{-1} .

— Le tableau VIII résume les caractéristiques des bandes perturbatrices possibles. Les centres de bande

TABLEAU VII

Constantes vibrationnelles et rotationnelles relatives à la bande de combinaison ($\nu_1 + \nu_5$) de l'allène- h_4 .

Constantes	Nos résultats (cm^{-1})	Autres valeurs (cm^{-1})
ν^0	5 947,510 $\pm$ 0,005	5 963 [9]
$B' + B''$	0,59168 $\pm$ 0,00020	
$B' - B''$	— 0,00055 $\pm$ 0,00002	
B'	0,29557 $\pm$ 0,00001	
B''	0,29612 $\pm$ 0,00001	0,29653 $\pm$ 0,00008 [10]
D_J''	0,00000011	0,00000011 [10]
$\alpha_1 + \alpha_5$	— 0,00055 $\pm$ 0,00002	

ont été calculés (en négligeant les anharmonicités) à partir des modes fondamentaux donnés par R. C. Lord et Venkateswarlu [9].

TABLEAU VIII

Transitions possibles de l'allène- d_4 vers 4 400 cm^{-1}

Transitions possibles	Centre de bande ν^0 (cm^{-1})	Types de symétrie du niveau	Types de bandes
$(2\nu_7 + \nu_8)$	4 398 ^(c)	$B_2^2 \times E = E$	I
$(\nu_1 + \nu_5)$	4 417 ^(o)	$A_1 \times B_2 = B_2$	II
$(2\nu_8 + 2\nu_{11})$	4 454 ^(c)	$B_2^2 \times E^2 = A_1 + B_1 + B_2$	II
$(\nu_1 + \nu_8)$	4 499 ^(c)	$A_1 \times E = E$	I
$(\nu_5 + \nu_8)$	4 560 ^(c)	$B_2 \times E = E$	I
$(2\nu_8)$	4 611 ^(o)	$E^2 = A_1 + B_1 + B_2$	II

II : bandes parallèles
I : bandes perpendiculaires
(c) : nombre d'onde calculé
(o) : nombre d'onde observé

Résonance de Fermi. — On essaye de déterminer les niveaux qui perturbent le niveau ($\nu_1 = 1, \nu_8 = 1$). Le niveau perturbateur doit satisfaire aux critères suivants :

— il doit être du même type de symétrie que le niveau ($\nu_1 = 1, \nu_8 = 1$), soit le type E,

— son centre de bande ν^0 doit se trouver vers 4 400 cm^{-1} ,

— l'élément de couplage entre les niveaux est un terme du potentiel cubique ou quartique et doit contenir la coordonnée normale q_8 et appartenir à la représentation totalement symétrique A_1 , sous peine d'être nul.

Les bandes ($\nu_5 + \nu_8$) et $(2\nu_7 + \nu_8)$ peuvent répondre à ces conditions :



FIG. 3. — Spectre de vibration-rotation des bandes de combinaison $(\nu_1 + \nu_8)$ et $(\nu_3 + \nu_8)$ de l'allène- d_4 à $4\,400\text{ cm}^{-1}$.

Pour la bande $(\nu_5 + \nu_8)$, l'élément de couplage s'écrit :

$$\langle \nu_1 = 0, \nu_5 = 1, \nu_8 = 1, l_8 = \pm 1, K | \chi' | \nu_1 = 1, \nu_5 = 0, \nu_8 = 1, l_8 = \pm 1, K \rangle = k_{158} q_1 q_5 q_8$$

et pour la bande $(2\nu_7 + \nu_8)$, l'élément de couplage est de la forme :

$$\langle \nu_1 = 0, \nu_7 = 2, \nu_8 = 1, l_8 = \pm 1, K | \chi' | \nu_1 = 1, \nu_7 = 0, \nu_8 = 1, l_8 = \pm 1, K \rangle = k_{178} q_1 q_7^2 q_8$$

Résonances de Coriolis. — On considère les niveaux qui peuvent perturber le niveau $(\nu_1 = 1, \nu_5 = 1)$. Les interactions entre les niveaux sont dues à la rotation par rapport aux axes x et y . D'après la règle de G. Amat [28], on peut déterminer l'élément de couplage qui n'est pas diagonal en K . On peut s'attendre à une résonance de Coriolis entre les niveaux $(\nu_1 + \nu_8)$ et $(\nu_5 + \nu_8)$, de types E, et le niveau considéré $(\nu_1 = 1, \nu_5 = 1)$ de type B₂.

Si on envisage les bandes $(\nu_1 + \nu_5)$ et $(\nu_1 + \nu_8)$, l'élément de couplage correspondant à la forme suivante :

$$\begin{aligned} \langle \nu_1 = 1, \nu_5 = 1, \nu_8 = 0, l_8 = 0, \\ K | \chi' | \nu_1 = 1, \nu_5 = 0, \nu_8 = 1, l_8 = \pm 1, K \pm 1 \rangle \\ = [(\lambda_5^{1/2} + \lambda_8^{1/2})/\lambda_5^{1/2} \lambda_8^{1/4}] [\zeta_{8,5}^{(x)} B_e / 2] \\ \times \{ [\nu_5(\nu_8 \pm l_8)] [J(J+1) - K(K \pm 1)] \}^{1/2} \end{aligned}$$

En considérant les bandes $(\nu_1 + \nu_5)$ et $(\nu_5 + \nu_8)$, l'élément de couplage est :

$$\begin{aligned} \langle \nu_1 = 1, \nu_5 = 1, \nu_8 = 0, l_8 = 0, \\ K | \chi' | \nu_1 = 0, \nu_5 = 1, \nu_8 = 1, l_8 = \pm 1, K \pm 1 \rangle \\ = [(\lambda_1^{1/2} + \lambda_8^{1/2})/\lambda_1^{1/2} \lambda_8^{1/4}] [\zeta_{8,1}^{(x)} B_e / 2] \\ \times \{ [\nu_1(\nu_8 \pm l_8)] [J(J+1) - K(K \pm 1)] \}^{1/2} \end{aligned}$$

L'existence de nombreuses possibilités de résonances (résonances de Fermi et résonances de Coriolis) dans les spectres de vibration-rotation de l'allène- d_4 à 2,3 μ , ne nous a pas permis jusqu'à ce jour de donner une analyse cohérente des bandes. La figure 3 représente l'aspect d'ensemble du spectre de vibration-rotation des bandes $\nu_1 + \nu_8$ et $\nu_5 + \nu_8$ entre 4 440 cm^{-1} et 4 500 cm^{-1} , enregistré à la vitesse rapide du réseau.

Étude des bandes fondamentales ν_9 et ν_{10} et des bandes chaudes associées $(\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11})$ et $(\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11})$ de l'allène- d_4 à 12 μ . — Étude expérimentale. — L'étude a été réalisée à 12 μ sur un spectromètre à réseau commercial. B. Pajot [29] a modifié le monochromateur à prisme Perkin-Elmer 112, afin d'y adapter un réseau fourni par Bausch et Lomb de 64 $\times$ 64 mm, à 75 traits par millimètre, l'angle de miroitement étant égal à 26°45' correspondant à une région centrée à 12 μ . Le détecteur utilisé est une thermopile dont le domaine d'utilisation se situe entre 7 et 15 μ . Les sources que nous utilisons sont, soit un Global régulé par 4 lampes fer-hydrogène, soit un filament Nernst.

Nous avons repéré les raies d'absorption de la molécule étudiée par rapport à des raies étalon d'absorption de molécules connues (H_2O , HCN , CO_2). Le tableau IX indique les conditions de mesure des raies étalon d'absorption.

Le pouvoir séparateur réel est obtenu à partir des mesures de largeur à mi-hauteur pratiquées sur la raie R(20) de la bande $\nu_2(01^10 \leftarrow 00^00)$ de l'acide cyanhydrique HCN , soit $\Delta\sigma = 0,30 \text{ cm}^{-1}$ à 770 cm^{-1} (cf. fig. 4).

Le tableau X donne les conditions de mesure des raies des bandes ν_9 et ν_{10} de l'allène- d_4 . Les nombres

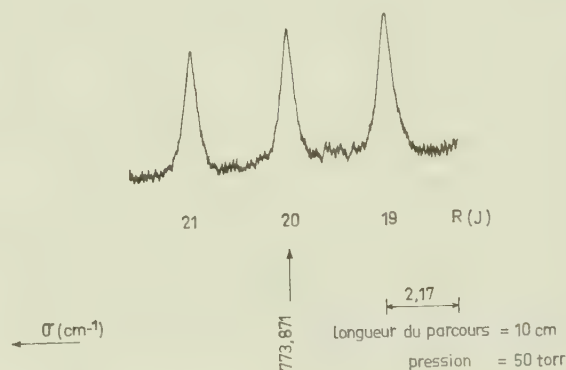


FIG. 4. — Branche R de la bande $\nu_2(01^10 \leftarrow 00^00)$ de l'acide cyanhydrique HCN ($R(20) = 773,871 \text{ cm}^{-1}$).

TABLEAU IX

Conditions de mesures des raies étalon d'absorption à 12 μ .

Molécules	Pression [(torr)]	Longueur du parcours de la lumière (cm)	Largeur de la fente (μ)	Gain	Réponse	Source utilisée	Ordre du réseau
$\text{CO}_2(\nu_2)$	50	10	170	16,8	2	GLOBAL	1
H_2O		10	110	16,8	2	NERNST	2
$\text{HCN}(\nu_2)$		10	105	17,8	2	NERNST	1

TABLEAU X

Conditions de mesures des raies des bandes ν_9 et ν_{10} de l'allène- d_4 .

Bande étudiée	Pression (torr)	Longueur du parcours de la lumière (cm)	Largeur de la fente (μ)	Gain	Réponse	Source utilisée	Détecteur
ν_9	140	10	80	16,8	2	NERNST	thermopile
ν_{10}	50	10	100	16,8	1	NERNST	thermopile

d'onde mesurés (rapportés au vide) sont rassemblés dans les tableaux XI et XII. Les résultats sont cohérents dans les limites d'une précision de 0,06 cm^{-1} .

Étude des bandes ν_9 et ν_{10} de l'allène- d_4 . — Les interactions de Coriolis entre deux niveaux vibrationnels doublement dégénérés ν_l et $\nu_{l'}$, dues à la rotation par rapport à l'axe des z de la molécule d'allène, ont été étudiées par de nombreux auteurs [18] [30]. On se bornera à rappeler les résultats obtenus dans le cas de la résonance de Coriolis de premier ordre entre les niveaux $\nu_9 = 1$ et $\nu_{10} = 1$ de l'allène- d_4 .

Les transitions permises sont : $A_1 \leftrightarrow B_1$, $A_2 \leftrightarrow B_2$, $E \leftrightarrow E$. Les règles de sélection relatives à la transition ($\nu_l = 1$) $\leftarrow$ ($\nu_{l'} = 0$) sont les suivantes :

$$\Delta K = \Delta l_l = \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

Les termes spectraux relatifs aux niveaux d'énergie $\nu_9 = 1$ et $\nu_{10} = 1$ sont donnés par la relation :

$$T_{\pm} = \left(\frac{T_9 + T_{10}}{2} \right) \pm \left[\left(\frac{T_9 - T_{10}}{2} \right)^2 + W^2 K^2 \right]^{1/2}$$

T_9 et T_{10} étant les termes spectraux des niveaux $\nu_9 = 1$ et $\nu_{10} = 1$ en l'absence de perturbations. Les termes spectraux T_+ et T_- correspondent respectivement aux niveaux d'énergie perturbés ($\nu_9 = 1$, $l_9 = \pm 1$) et ($\nu_{10} = 1$, $l_{10} = \pm 1$). En posant :

$$\Delta_K = [(T_9 - T_{10})^2 + 4W^2 K^2]^{1/2}$$

$$\delta_K = T_9 - T_{10} = (\nu_9 - \nu_{10}) - 2A_e K(\zeta_9 - \zeta_{10})$$

$$W^2 = 4A_e^2 \zeta_{9,10}^2 \Omega_{9,10}^2$$

$$\Omega_{9,10} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\nu_9}{\nu_{10}} \right)^{1/2} + \left(\frac{\nu_{10}}{\nu_9} \right)^{1/2} \right]$$

la relation précédente devient

$$T(\nu_9 = 1, l_9 = \pm 1) = \left(\frac{T_9 + T_{10}}{2} \right) + \frac{1}{2} \Delta_K$$

$$T(\nu_{10} = 1, l_{10} = \pm 1) = \left(\frac{T_9 + T_{10}}{2} \right) - \frac{1}{2} \Delta_K$$

les fréquences observées des branches Q s'obtiennent en appliquant les règles de sélection précédemment établies pour les bandes ν_9 et ν_{10} .

$$R,PQ_K(\nu_9 = 1) = a_0 + a_1 K + a_2 K^2$$

$$+ [b_0 + b_1(K + 1) + b_2(K + 1)^2]^{1/2}$$

$$R,PQ_K(\nu_{10} = 1) = a_0 + a_1 K + a_2 K^2$$

$$- [b_0 + b_1(K + 1) + b_2(K + 1)^2]^{1/2}$$

avec :

$$a_0 = \frac{1}{2} (\nu_9^0 + \nu_{10}^0) + A'[1 - (\zeta_9 + \zeta_{10})] - B'$$

$$+ (B' - B'')J(J + 1) - (D'_J - D''_J)J^2(J + 1)^2$$

$$a_1 = 2 \left[A' \left\{ 1 - \left(\frac{\zeta_9 + \zeta_{10}}{2} \right) \right\} - B' \right]$$

$$a_2 = (A' - B' - (A'' - B''))$$

$$b_0 \neq (\nu_9^0 - \nu_{10}^0)^2$$

$$b_1 = -4A(\nu_9^0 - \nu_{10}^0)(\zeta_9 - \zeta_{10})$$

$$b_2 = 4A^2[(\zeta_9 - \zeta_{10})^2 + 4\zeta_{9,10}^2 \Omega_{9,10}^2]$$

Résultats expérimentaux. — La figure 5 représente l'aspect d'ensemble du spectre de vibration-rotation de la bande fondamentale ν_9 de l'allène- d_4 à 825 cm^{-1} . Les nombres d'onde des maximums des branches Q de la bande ν_9 , ainsi que ceux de deux séries de bandes d'intensité plus faible qu'on attribue à ceux d'une bande chaude ($\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11}$), sont rassemblés dans le tableau XI.

On n'a pas pu mettre en évidence la structure en J des branches P et R de la bande ν_9 . On remarque que les branches Q ne sont pas également espacées et se dégradent vers les nombres d'onde décroissants pour les branches Q de la bande ν_9 , et vers les nombres croissants pour les branches Q de la bande ν_{10} . Ceci s'explique par l'existence d'une résonance de Coriolis entre les niveaux ($\nu_9 = 1$, $\nu_{10} = 0$) et ($\nu_9 = 0$, $\nu_{10} = 1$).

On observe aussi une distribution dissymétrique de l'intensité des branches Q, dans la plus faible des deux bandes, soit la bande ν_9 de l'allène- d_4 . I. M. Mills [18] a mis en évidence cette perturbation d'intensité dans la bande ν_9 de l'allène- h_4 , en se basant sur les conditions suivantes :

— la distribution de l'intensité des raies des branches Q est dissymétrique dans la plus faible des deux bandes, soit la bande ν_9 ;

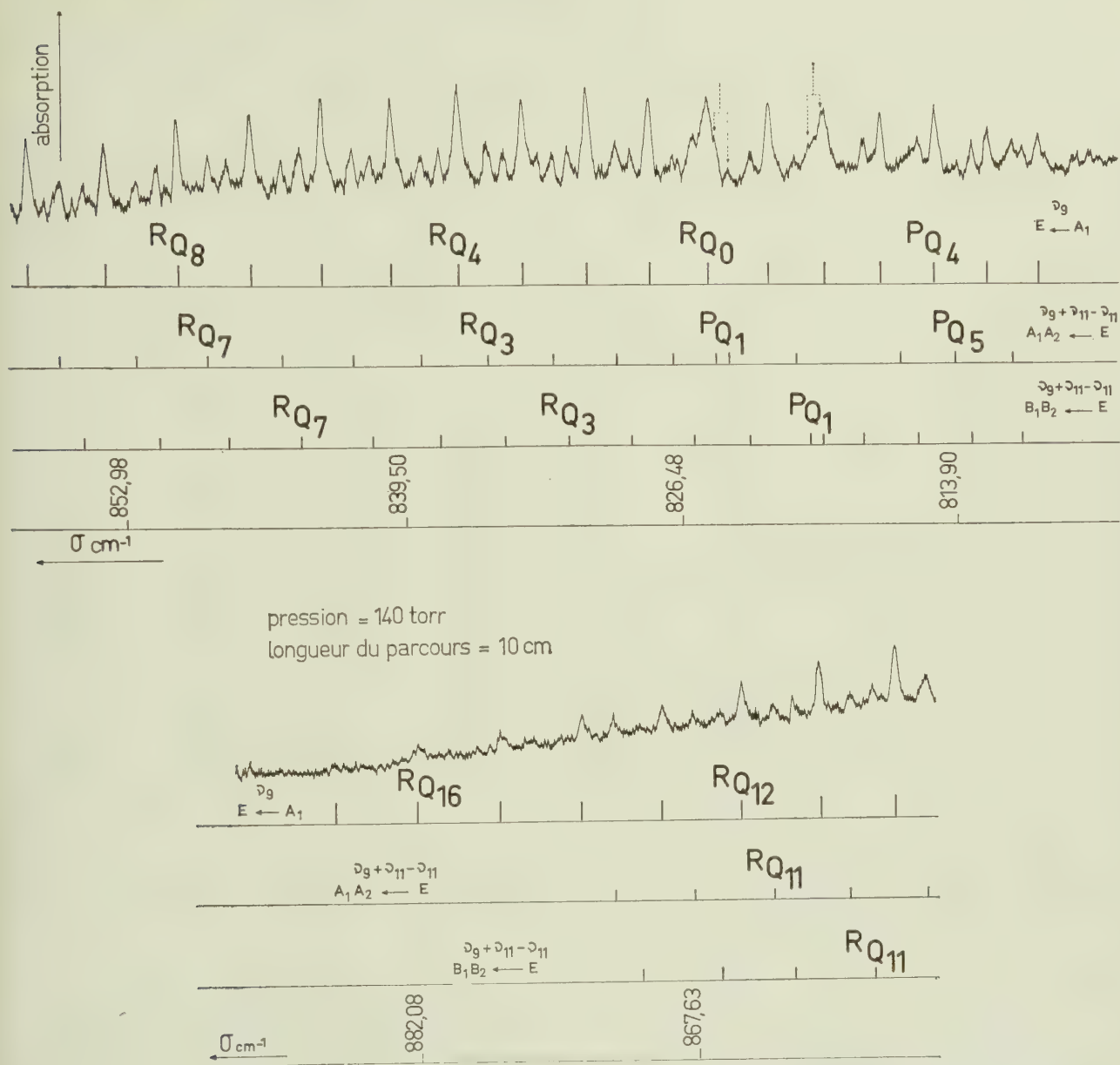


FIG. 5. — Spectre de vibration-rotation des bandes ν_9 et $(\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11})$ de l'allène- d_4 à 825 cm^{-1} .

— la valeur de la constante A_0 est prise voisine de $2,41 \text{ cm}^{-1}$;

— les valeurs des centres de bande ν_9^0 et ν_{10}^0 des molécules d'allène- h_4 et d'allène- d_4 doivent respecter la règle de Rayleigh [32]. I. M. Mills [48] a attribué les branches nQ_0 des bandes ν_9 et ν_{10} de l'allène- d_4 :

$$\nu_9^0 = 824,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{10}^0 = 666,4 \text{ cm}^{-1}$$

En adoptant ces conditions, nous avons déterminé la numérotation en K des branches nQ_K et pQ_K de la bande fondamentale ν_9 .

La figure 6 représente le spectre de vibration-rotation de la bande ν_{10} de l'allène- d_4 à 666 cm^{-1} . Les nombres d'onde des maximums des branches Q de la bande ν_{10} , ainsi que ceux de deux séries d'intensité plus faible qu'on attribue à la bande chaude $(\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11})$ sont rassemblés dans le tableau XII.

Entre les branches nQ_K une structure fine en J des

TABLEAU XI

Branches Q_K des bandes ν_9 et $\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11}$ de l'allène- d_4 .

Désignation des branches Q_K			ν_9		$\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11}$			
			$E \leftarrow A_1$		$A_1A_2 \leftarrow E$		$B_1B_2 \leftarrow E$	
ΔK_{Q_K}	K'	K''	O (cm^{-1})	C - O (cm^{-1})	O (cm^{-1})	C - O (cm^{-1})	O (cm^{-1})	C - O (cm^{-1})
${}^R Q_K$	19	18	891,18	- 0,03				
	18	17	886,53	- 0,01				
	17	16	882,20	+ 0,03				
	16	15	877,84	+ 0,04	880,61	- 0,10		
	15	14	873,57	+ 0,03			870,48	+ 0,01
	14	13	869,380	+ 0,005	871,91	+ 0,03	866,48	- 0,02
	13	12	865,34	+ 0,01	867,77	+ 0,05		
	12	11	861,35	- 0,03	863,75	+ 0,05	858,75	- 0,05
	11	10	857,66	+ 0,09	859,82	+ 0,07	854,95	+ 0,02
	10	9	853,90	+ 0,05	856,11	- 0,03	851,30	+ 0,05
	9	8	850,26	+ 0,02	852,36	+ 0,03	847,86	- 0,04
	8	7	846,76	+ 0,02	848,84	- 0,05	844,39	0,00
	7	6	843,38	+ 0,02	845,30	+ 0,01	841,01	+ 0,05
	6	5	840,06	- 0,01	841,94	- 0,01	837,76	+ 0,07
	5	4	836,85	- 0,05	838,63	+ 0,03	834,68	+ 0,02
	4	3	833,78	- 0,04	835,61	- 0,12	831,65	+ 0,02
	3	2	830,82	- 0,02	832,41	+ 0,03	828,82	- 0,08
	2	1	827,87	- 0,09	829,43	+ 0,05	825,92	- 0,02
	1	0	825,20	+ 0,02			823,25	- 0,08
${}^P Q_K$	0	1	822,41	- 0,06	824,85		820,41	
	1	2	819,87	+ 0,01	824,25		820,01	
	2	3	817,330	+ 0,003	821,13	+ 0,13	818,09	- 0,08
	3	4	814,870	- 0,003			815,65	- 0,08
	4	5	812,53	+ 0,03	816,42	- 0,10	813,23	+ 0,01
	5	6	810,190	0,000	813,93	+ 0,08	810,93	+ 0,08
	6	7	807,99	+ 0,03				

branches ${}^R R_K$ est résolue partiellement avec un espacement de $2B_0 = 0,46 \text{ cm}^{-1}$. D'après l'observation des raies manquantes dues à la restriction $J \geq K$, nous avons attribué la branche ${}^R Q_0(\nu_{10} = 1)$ à la raie suivante :

$${}^R Q_0(\nu_{10} = 1) = 669,170 \text{ cm}^{-1}.$$

La résolution partielle des branches ${}^R R_K$ nous a donné un ordre de grandeur de la différence ($B' - B''$), soit :

$$B' - B'' = 0,0000 \pm 0,0001 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette faible valeur de la différence ($B' - B''$) peut expliquer la finesse des branches ${}^R Q_K$. On n'observe pas de structure fine en J des branches ${}^P P_K$ entre les branches ${}^P Q_K$, dont l'élargissement s'accroît avec le nombre quantique K . Les raies ${}^P P_K(J)$ qui sont peu intenses par rapport aux raies ${}^R R_K(J)$, sont intégrées dans les branches Q de la bande chaude ($\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11}$). Entre les branches ${}^R Q_K$ de la bande ν_{10} , d'autres perturbations ne trouvent pas encore de justifications valables.

Détermination des constantes relatives aux bandes ν_9 et ν_{10} de l'allène d_4 .

Une méthode des moindres carrés appliquée à la relation précédemment établie :

$$(\Delta K)Q_K = a_0 + a_1 + a_2 K^2 \pm [b_0 + b_1(K + 1) + b_2(K + 1)^2]^{1/2}$$

permet de déterminer les constantes a_i et b_i ($i = 0, 1, 2$). Le calcul a été fait à l'ordinateur Univac 1107 de la Faculté des Sciences d'Orsay, avec 26 valeurs de branches Q_K pour chaque bande fondamentale. En adoptant les valeurs suivantes pour les constantes A_0 et B_0 : $A_0 = 2,41 \text{ cm}^{-1}$, $B_0 = 0,2323 \text{ cm}^{-1}$, nous avons obtenu les constantes suivantes relatives aux bandes ν_9 et ν_{10} de l'allène- d_4 :

$$\begin{aligned} \nu_9^0 &= 824,64 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{10}^0 &= 666,43 \text{ cm}^{-1} \\ \zeta_9 &= + 0,352 \\ \zeta_{10} &= - 0,114 \\ |\zeta_{9,10}| &= 0,526 \end{aligned}$$

Bandes chaudes associées aux bandes fondamentales ν_9 et ν_{10} de l'allène- d_4 . — La théorie des bandes chaudes ($\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11}$) et ($\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11}$) a été faite par

pression = 50 torr

longueur du parcours = 10 cm

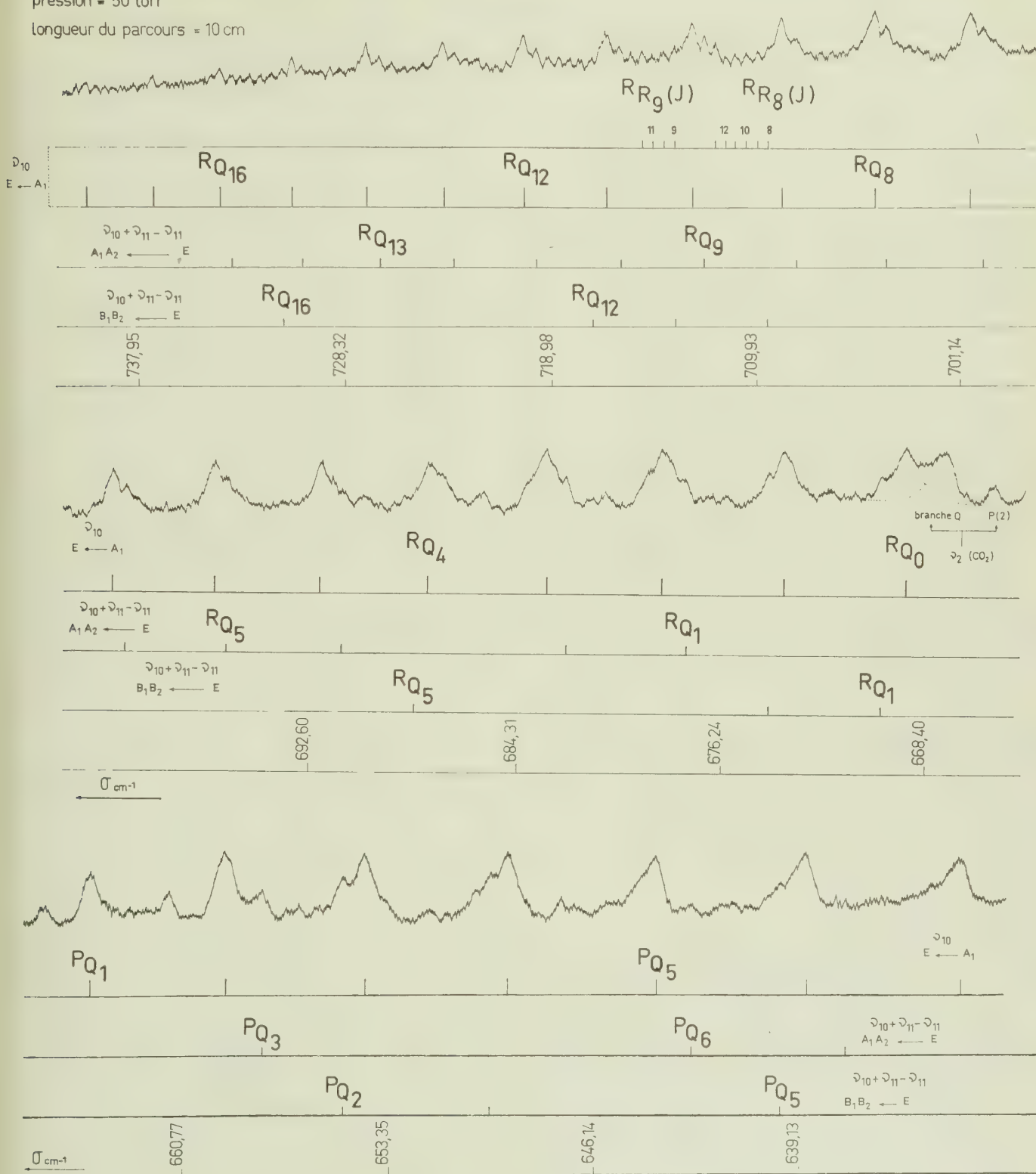
FIG. 6. — Spectre de vibration-rotation des bandes ν_{10} et $(\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11})$ de l'allène-d₄ à 666 cm⁻¹.

TABLEAU XII
Branches Q_K des bandes ν_{10} et $\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11}$ de l'allène- d_4 .

Désignation des branches Q_K			ν_{10}		$\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11}$			
			$E \leftarrow A_1$		$A_1A_2 \leftarrow E$		$B_1B_2 \leftarrow E$	
ΔK_{Q_K}	K'	K''	O (cm^{-1})	C—O (cm^{-1})	O (cm^{-1})	C—O (cm^{-1})	O (cm^{-1})	C—O (cm^{-1})
R_{Q_K}	19	18	740,32	— 0,07	739,92	0,00	734,50 731,24	— 0,01 0,00
	18	17	737,32	+ 0,04				
	17	16	734,09	+ 0,02				
	16	15	730,770	+ 0,004				
	15	14	727,38	+ 0,02				
	14	13	723,84	— 0,02				
	13	12	720,251	— 0,001				
	12	11	716,540	— 0,001				
	11	10	712,67	— 0,05				
	10	9	708,86	+ 0,05				
	9	8	704,78	— 0,01				
	8	7	700,71	+ 0,04				
	7	6	696,46	+ 0,01				
	6	5	692,15	+ 0,02				
	5	4	687,79	+ 0,08				
	4	3	683,18	— 0,02				
	3	2	678,64	+ 0,05				
	2	1	673,86	— 0,03				
	1	0	669,17	+ 0,05				
P_{Q_K}	0	1	664,15	— 0,10	642,81	— 0,06	654,96 649,77	+ 0,04 0,00
	1	2	659,27	— 0,05				
	2	3	654,23	— 0,07				
	3	4	649,19	— 0,03				
	4	5	644,01	— 0,06				
	5	6	638,90	+ 0,05				
	6	7	633,68	+ 0,10				

I. M. Mills [18]. On se contentera de rappeler les résultats obtenus.

Type de symétrie du niveau ($\nu_{t'} = 1, \nu_t = 1$) dans le groupe D_{2d} . — La théorie des groupes permet d'écrire :

$$E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2.$$

La symétrie vibrationnelle de la transition

$$(\nu_t = 1, \nu_{t'} = 1) \leftarrow (\nu_t = 1, \nu_{t'} = 0)$$

est la suivante (avec $t = 11, t' = 9, 10$) :

$$(A_1 + A_2 + B_1 + B_2) \leftarrow E$$

qui peut se décomposer en deux bandes perpendiculaires ($A_1A_2 \leftarrow E$) et ($B_1B_2 \leftarrow E$).

Ceci justifie l'existence de deux séries subsidiaires entre les branches Q des bandes fondamentales ν_9 et ν_{10} (voir fig. 7).

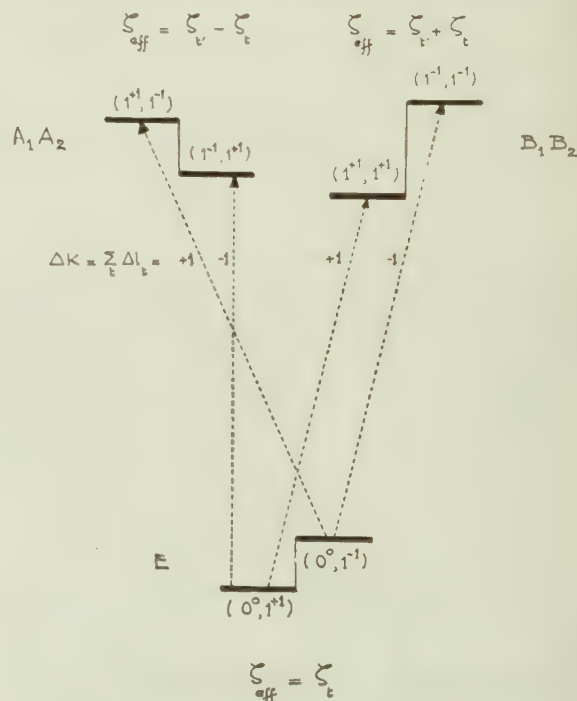


FIG. 7. — Type de symétrie de la transition
($\nu_t = 1, \nu_{t'} = 1$) $\leftarrow$ ($\nu_t = 1, \nu_{t'} = 0$) de l'allène.

d'après la publication de I. M. MILLS [18]

Le dédoublement δ_A des niveaux A_1A_2 peut s'écrire (voir [31]) :

$$\begin{aligned}\delta_A &= \langle A_1 | h'_{23} | A_1 \rangle - \langle A_2 | h'_{23} | A_2 \rangle \\ &= 2 \times \langle \nu_t, l_t, \nu_{t'}, l_{t'}, K | h'_{23} | \nu_t, l_t \mp 2, \nu_{t'}, l_{t'} \pm 2, K \rangle \\ &= 2r''_{\pm}\end{aligned}$$

et celui des niveaux B_1B_2 s'écrit également :

$$\begin{aligned}\delta_B &= \langle B_1 | h'_{23} | B_1 \rangle - \langle B_2 | h'_{23} | B_2 \rangle \\ &= 2 \times \langle \nu_t, l_t, \nu_{t'}, l_{t'}, K | h'_{23} | \nu_t, l_t \pm 2, \nu_{t'}, l_{t'} \pm 2, K \rangle \\ &= 2s''_{\pm}\end{aligned}$$

Les transitions permises sont les suivantes :

$$A_1 \leftrightarrow B_1, \quad A_2 \leftrightarrow B_2, \quad E \leftrightarrow E.$$

Les règles de sélection relatives à la transition

$$(\nu_t = 1, \nu_{t'} = 1) \leftarrow (\nu_t = 1, \nu_{t'} = 0)$$

s'écrivent :

$$\begin{aligned}\Delta K &= \sum_i \Delta l_i = \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1\end{aligned}$$

Résultats expérimentaux. — a) *Bande* $(\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11})$. — La figure 5 représente les spectres de vibration-rotation de la bande ν_9 et de la bande chaude associée $(\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11})$ à 825 cm^{-1} .

Les nombres d'onde des maximums des branches Q de la bande $(\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11})$ sont rassemblés dans le tableau XI.

I. M. Mills [48] a montré que la branche ${}^{\text{P}}Q_1$ de la bande chaude $(\nu_{t'} + \nu_t - \nu_t)$ se dédoublerait de :

- la quantité δ_A pour la composante $(A_1A_2 \leftarrow E)$,
- la quantité δ_B pour la composante $(B_1B_2 \leftarrow E)$.

En effet pour $K' = 0$, les fonctions d'onde relatives aux niveaux $l_t = +1$ et $l_t = -1$ de l'état final se trouvent mélangées dans un rapport de 50/50. Les transitions ont lieu avec une égale intensité pour les composantes A_1A_2 et B_1B_2 .

Deux branches Q de la bande $(\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11})$ se dédoublent respectivement à 820 cm^{-1} et 826 cm^{-1} . On attribue le premier dédoublement à la transition $(B_1B_2 \leftarrow E)$ et le second à la transition $(A_1A_2 \leftarrow E)$. Ceci conduit aux résultats suivants :

$$\begin{aligned}(\nu_9^0 + \nu_{11}^0)_{A_1A_2} - (\nu_{11}^0)_E &= 826,64 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1} \\ &| \delta_A | \neq 0,5 \text{ cm}^{-1} \\ (\nu_9^0 + \nu_{11}^0)_{B_1B_2} - (\nu_{11}^0)_E &= 823,17 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1} \\ &| \delta_B | \neq 0,4 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

b) *Bande* $(\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11})$. — La figure 6 représente les spectres de vibration-rotation des bandes ν_{10} et $(\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11})$ à 666 cm^{-1} .

Les nombres d'onde des maximums des branches Q de la bande $(\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11})$ sont rassemblés dans le tableau XII.

Les branches Q ne sont pas d'égale intensité. On doit s'attendre à un dédoublement de la branche Q à 668 cm^{-1} , correspondant à la transition $(A_1A_2 \leftarrow E)$. Malheureusement la branche Q de la bande $\nu_2(0110 \leftarrow 00^00)$ du

TABLEAU XIII

Constantes vibrationnelles et rotationnelles relatives aux bandes ν_9 , ν_{10} , $(\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11})$ et $(\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11})$ de l'allène- d_4 .

Constantes	Nos résultats	Résultats de Mills [18]	Résultats d'Overend et Thomson [6]
A_0	$2,41 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$		
B_0	$0,2323 \text{ cm}^{-1}$		
ν_9^0	$824,64 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$	$824,5 \text{ cm}^{-1}$	$842,8 \text{ cm}^{-1}$
ν_{10}^0	$666,43 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$	$666,4 \text{ cm}^{-1}$	$675,8 \text{ cm}^{-1}$
$(\nu_9^0 + \nu_{11}^0)_{A_1A_2} - (\nu_{11}^0)_E$	$826,64 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$		
$(\nu_9^0 + \nu_{11}^0)_{B_1B_2} - (\nu_{11}^0)_E$	$823,17 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$		
$(\nu_{10}^0 + \nu_{11}^0)_{A_1A_2} - (\nu_{11}^0)_E$	$673,24 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$		
$(\nu_{10}^0 + \nu_{11}^0)_{B_1B_2} - (\nu_{11}^0)_E$	$665,13 \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$		
ζ_9	$+ 0,352$	$+ 0,354$	$+ 0,27$
ζ_{10}	$- 0,114$	$- 0,122$	$- 0,02$
$ \zeta_{9,10} $	$0,526$	$0,534$	$0,52$

gaz carbonique, qui est assez intense, ne permet pas d'apprécier le dédoublement. Le dédoublement de la branche Q relatif à la transition ($B_1B_2 \leftarrow E$) n'est pas décelable.

Les dédoublements δ_A et δ_B n'étant pas déterminés, nous donnons à titre indicatif les valeurs des centres des deux bandes :

$$(\nu_{10}^0 + \nu_{11}^0)_{A_1A_1} - (\nu_{11}^0)_E = 673,24 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$$

$$(\nu_{10}^0 + \nu_{11}^0)_{B_1B_2} - (\nu_{11}^0)_E = 665,13 \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$$

L'ensemble des résultats relatifs aux deux bandes ν_9 et ν_{10} , et aux deux bandes chaudes associées ($\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11}$) et ($\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11}$), est rassemblé dans le tableau XIII.

Perturbations et résonances de l'allène- d_4 à 12 μ .

— Dans la bande ν_9 , les branches RQ_0 et PQ_2 sont anormalement larges. Ceci peut s'expliquer par un dédoublement dû à la résonance essentielle du type :

$$\langle \nu_l, l, K | h'_{23} | \nu_l, l \pm 2, K \mp 2 \rangle$$

On doit aussi s'attendre à une résonance de Coriolis de premier ordre (interactions dues à la rotation par rapport aux axes x et y) entre le niveau ($\nu_{11} = 2$) dont le type de symétrie est $E^2 = A_1 + B_1 + B_2$ et le niveau ($\nu_{10} = 1$) de type E. Les centres de bande se trouvent à :

$$\nu_{10}^0 = 666 \text{ cm}^{-1}, \quad 2 \times (\nu_{11}^0) = 613 \text{ cm}^{-1}$$

L'élément de couplage correspondant s'écrit :

$$\langle \nu_{10} = 0, l_{10} = 0, \nu_{11} = 2, l_{11} = \pm 2, K | x' | \nu_{10} = 1, l_{10} = \pm 1, \nu_{11} = 0, l_{11} = 0, K \pm 1 \rangle$$

La règle de G. Amat [29] permet d'écrire :

$$2 \sum_n \Delta \nu_n + \Delta K + \sum_l \Delta l = 4p$$

avec :

$$\sum_n \Delta \nu_n = 0$$

$$\sum_l \Delta l = \Delta l_{10} + \Delta l_{11} = (\pm 1) + (\mp 2) = \mp 1$$

d'où

$$\Delta K = \pm 1.$$

Dans les bandes chaudes ($\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11}$) et ($\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11}$), on doit aussi tenir compte de la résonance de Coriolis de premier ordre (interactions dues à la rotation par rapport à l'axe des z) entre les niveaux ($\nu_9 = 1, \nu_{11} = 1$) et ($\nu_{10} = 1, \nu_{11} = 1$) dont la symétrie vibrationnelle est la même dans les deux niveaux :

$$E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2.$$

L'élément de couplage correspondant est diagonal en K ($\Delta K = 0$)

$$\begin{aligned} & \langle \nu_9 = 1, l_9 = \pm 1, \nu_{10} = 0, l_{10} = 0, \nu_{11} = 1, l_{11} = \pm 1, K | \\ & x' | \nu_9 = 0, l_9 = 0, \nu_{10} = 1, l_{10} = \pm 1, \nu_{11} = 1, l_{11} = \pm 1, K \rangle \\ & = \left[\frac{\lambda_9^{1/2} + \lambda_{10}^{1/2}}{\lambda_9^{1/4} \lambda_{10}^{1/4}} \right] \left[\zeta_{9,10}^z \times \frac{A_e K}{2} \right] [(\nu_9 \mp l_9)(\nu_{10} \mp l_{10})]^{1/2} \end{aligned}$$

par application de la règle de G. Amat.

CONCLUSION

Les spectromètres Czerny et Turner et Ebert et Fastie dont dispose le Laboratoire d'Infra-rouge, ont permis de déterminer les constantes de vibration-rotation des bandes harmoniques $2\nu_8$ et des bandes de combinaison ($\nu_1 + \nu_5$), ($\nu_1 + \nu_8$) et ($\nu_5 + \nu_8$) des molécules d'allène- h_4 et d'allène- d_4 respectivement à 1,6 μ et 2,2 μ .

A l'aide du spectromètre à réseau Perkin-Elmer 112, nous avons mis en évidence les branches Q des bandes ν_9 et ν_{10} et les bandes chaudes ($\nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11}$) et ($\nu_{10} + \nu_{11} - \nu_{11}$) de l'allène- d_4 . Une structure fine en J des branches R de la bande ν_{10} a été observée. Ces études ont abouti à une nouvelle détermination des

centres de bande et des constantes de vibration-rotation des bandes considérées.

Les perturbations et les résonances (résonances de Fermi et résonances de Coriolis) qui se rencontrent dans les molécules d'allène- h_4 et d'allène- d_4 seraient mieux connues à 12 μ , si nous disposions de spectromètres plus résolutifs. Nous envisagerons à 12 μ l'utilisation de spectromètre de type Czerny et Turner avec un réseau de 75 traits par millimètre. Le détecteur le mieux adapté jusqu'à ce jour dans ce domaine, serait une cellule photoconductrice au germanium contenant du mercure, comme impureté, qui permettrait ainsi d'augmenter le pouvoir de résolution du spectromètre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1 a] H. KOPPER et A. PONGRATZ. — *Monatshefte f. Chem.*, 1933, **62**, 78.
- [1 b] L. G. BONNER et R. HAFSTADLER. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 249.
- [2] J. W. LINNET et W. H. AVÉRY. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 686.
- [3] E. H. EYSTER. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 580.
- [4] H. W. THOMPSON et G. P. HARRIS. — *Trans. Farad. Soc.*, 1944, **40**, 295.
- [5] J. OVEREND et H. W. THOMPSON. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1953, **43**, n° 11, 1065-1070.
- [6] J. OVEREND et H. W. THOMPSON. — *Trans. Farad. Soc.*, 1956, **52**, 1295.
- [7] D. R. EATON et H. W. THOMPSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1958, **A 250**, 39.
- [8] C. H. MILLER et H. W. THOMPSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **200 A**, 1-9.
- [9] R. C. LORD et PUTCHA VENKATESWARLU. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, n° 8, 1237-1247.
- [10] B. P. STOICHEFF. — *Canad. J. Phys.*, 1955, **33**, 811-819.
- [11] K. N. RAO, A. H. NIELSEN et W. H. FLETCHER. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, n° 6, 1572-1575.
- [12] K. N. RAO et E. K. PALIK. — *J. Mol. Spectros.*, 1957, **1**, 24-34.
- [13] J. OVEREND et B. CRAWFORD. — *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, n° 5, 1002-1011.
- [14] S. J. CYVIN. — *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, n° 3, 583-590.
- [15] S. BRODERSEN et E. H. RICHARDSON. — *J. Mol. Spectros.*, 1960, **4**, 439-445.
- [16] I. M. MILLS et J. L. DUNCAN. — *J. Mol. Spectros.*, 1962, **9**, 244-253.
- [17] P. ARCAS, C. HAEUSLER, C. MEYER, NGUYEN-VAN-THANH et P. BARCHEWITZ. — *J. Phys. Rad.*, 1964, **25**, 667-672.
- [18] I. M. MILLS, W. L. SMITH et J. L. DUNCAN. — *J. Mol. Spectros.*, 1965, **16**, 349-377.
- [19] A. G. MAKI et R. A. TOTH. — *J. Mol. Spectros.*, 1965, **17**, 136-155.
- [20] J. DE HEER. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, n° 4, 637-641.
- [21] I. M. MILLS. — *Mol. Phys.*, 1964, **8**, 363.
- [22] G. TARRAGO. — Thèse de Doctorat ès Sciences. *Cah. Phys.*, 1965, **19**, 149.
- [23] J. T. HOUGEN. — *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 1433.
- [24] J. MORET-BAILLY. — *Cah. Phys.*, 1965, **19**, 253.
- [25] H. HONL et F. LONDON. — *Zeits. Physik.*, 1925, **33**, 803.
- [26] D. M. DENNISON. — *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 318.
- [27] NGUYEN-VAN-THANH et C. JOFFRIN. — *J. Physique*, 1965, **26**, 809.
- [28] G. AMAT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1960, **250**, 1439.
- [29] B. PAJOT. — *J. Chim. Phys.*, 1962, **59**, n° 5, 466.
- [30] H. H. NIELSEN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, n° 2, 90-136.
- [31] M. L. GRENIER-BESSON. — *J. Physique*, 1964, **25**, 757.
- [32] LORD RAYLEIGH. — *The theory of sound*, 2nd ed., vol. 1, 110, MacMillan, London, 1894.

